

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013401669

WPI Acc No: 2000-573607/*200054*

XRAM Acc No: C00-171091

Cosmetic composition for coating keratinic fibers, especially mascara, comprises hydrogenated vegetable oil, cationic and anionic polymers and polyoxyalkylated silicone

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: BODELIN S; PIOT B

Number of Countries: 029 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 1031342	A1	20000830	EP 2000400062	A	20000112	200054	B
FR 2789894	A1	20000825	FR 992301	A	19990224	200054	
JP 2000247840	A	20000912	JP 200028353	A	20000204	200059	
CN 1267508	A	20000927	CN 2000102629	A	20000223	200067	
BR 200000507	A	20010502	BR 2000507	A	20000214	200129	
KR 2001006690	A	20010126	KR 20009138	A	20000224	200152	
EP 1031342	B1	20020410	EP 2000400062	A	20000112	200227	
DE 60000116	E	20020516	DE 600116	A	20000112	200240	
			EP 2000400062	A	20000112		

Priority Applications (No Type Date): FR 992301 A 19990224

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 1031342 A1 F 26 A61K-007/032

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

FR 2789894 A1 A61K-007/02

JP 2000247840 A 20 A61K-007/032

CN 1267508 A A61K-007/06

BR 200000507 A A61K-007/032

KR 2001006690 A A61K-007/40

EP 1031342 B1 F A61K-007/032

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE 60000116 E A61K-007/032 Based on patent EP 1031342

Abstract (Basic): *EP 1031342* A1

NOVELTY - A cosmetic composition for coating keratinic fibers comprises: (a) a wax component comprising at least one hydrogenated vegetable oil; (b) a film-forming polymer component comprising a cationic polymer (I) and an anionic polymer (II); and (c) a polyoxyalkylated silicone (III).

USE - The composition is especially useful as a mascara.

ADVANTAGE - The composition is easy to apply and has good spreading and retention properties.

pp; 26 DwgNo 0/0

Title Terms: COSMETIC; COMPOSITION; COATING; KERATINOUS; FIBRE; MASCARA; COMPRISE; HYDROGENATION; VEGETABLE; OIL; CATION; ANION; POLYMER; POLYOXYALKYLATED; SILICONE

Derwent Class: A14; A25; A26; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/02; A61K-007/032; A61K-007/06; A61K-007/40

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/021

File Segment: CPI

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 031 342 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.08.2000 Bulletin 2000/35

(51) Int Cl. 7. A61K 7/032. A61K 7/02.
A61K 7/021

(21) Numéro de dépôt: 00400062.6

(22) Date de dépôt: 12.01.2000

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 24.02.1999 FR 9902301

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Piot, Bertrand
75009 Paris (FR)
• Bodelin, Sophie
92170 Vanves (FR)

(74) Mandataire: Kromer, Christophe
L'OREAL - D.P.I.,
6, rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cedex (FR)

(54) Mascara comprenant une cire, un polymère filmogène et une silicone

(57) L'invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant une huile végétale hydrogénée, un polymère cationique, un polymère anionique et une silicone polyoxyalkylénée.

L'invention concerne aussi un procédé de revête-

ment des fibres kératiniques consistant à appliquer la composition sur les fibres kératiniques.

La composition conduit rapidement à un maquillage homogène, présentant de bonnes propriétés de gainage, d'allongement et de recourbement des cils, ainsi qu'une bonne tenue.

EP 1 031 342 A1

Description

- [0001] La présente invention concerne une composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils et des cheveux d'être humains, comprenant une cire, un polymère filmogène et un agent siliconé. L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette composition pour le maquillage des fibres kératiniques, ainsi qu'à un procédé de maquillage de ces dernières. La composition et le procédé de maquillage selon l'invention sont plus particulièrement destinés aux fibres kératiniques sensiblement longitudinales telles que les cils, les sourcils et les cheveux, y compris les faux-cils et les postiches. La composition peut être une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des fibres kératiniques. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.
- [0002] Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de la façon connue, au moins une cire et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple le document WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes).
- [0003] Pour conférer un effet d'allongement aux cils, le document FR-A-2528699 propose un mascara comprenant des cires et une association de polymère anionique et de polymère cationique. Le document EP-A-632637 décrit des compositions de mascara comprenant des cires, un polymère filmogène et un agent siliconé, notamment un diméthicone copolyol, présentant une bonne adhérence sur les cils, conférant un allongement et une mise en forme des cils et présentant une bonne tenue, en particulier une bonne résistance aux frottements des doigts. Il est aussi décrit dans le document WO 96/36323 des composition de mascara comprenant des cires, une dispersion aqueuse de particules de polymère et un alkyl- ou alcoxy-diméthicone copolyol présentant une bonne tenue et éliminable à l'eau et au savon.
- [0004] Toutefois, avec ces compositions, les propriétés de maquillage comme le gainage, l'allongement ou le recourbement des cils sont obtenus lorsqu'une quantité importante de produit est déposée sur les cils à l'aide d'un applicateur, telle qu'une brosse à mascara. L'utilisatrice doit donc appliquer plusieurs fois la brosse imprégnée de produit sur les cils, ce qui demande de consacrer un certain temps pour se maquiller et obtenir les résultats de maquillage souhaités. Or ce temps peut être perçu comme beaucoup trop long par les utilisatrices pressées. Un besoin existe donc de disposer de masques permettant d'obtenir rapidement et facilement le maquillage attendu.
- [0005] Par ailleurs, lors de l'application de ces compositions sur les cils, le mascara a tendance à former des paquets et le maquillage n'est pas homogène, ce qui nuit à l'effet esthétique recherché. En outre, ces paquets ne favorisent pas non plus une bonne séparation des cils : ces derniers ont alors tendance à coller entre eux. De plus, lorsque le maquillage n'est pas homogène, il laisse une sensation de gêne et d'inconfort à l'utilisatrice.
- [0006] Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des fibres kératiniques, et notamment des fibres tels que les cils, s'appliquant facilement et conduisant rapidement à un maquillage homogène, confortable à porter et présentant de bonnes qualités de maquillage et de tenue.
- [0007] Les inventeurs ont découverts qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant une association particulière de cire, de polymères filmogènes et d'agent siliconé.
- [0008] Plus précisément, l'invention a pour objet une composition de maquillage des fibres kératiniques comprenant au moins une cire, au moins un polymère filmogène et au moins une silicone polyoxyalylénée, caractérisé par le fait que le polymère filmogène comprend au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique et que la cire comprend au moins une huile végétale hydrogénée.
- [0009] La composition selon l'invention s'applique facilement et s'accroche bien sur les fibres kératiniques tels que les cils. On constate que les résultats de maquillage comme le gainage, l'allongement et le recourbement des cils sont obtenus rapidement et facilement après application sur les cils de la brosse imprégnée de produit. On obtient notamment un maquillage homogène sans la présence de paquet de produit sur les cils. Le maquillage est confortable pour l'utilisatrice. En outre, le maquillage présente une bonne tenue dans le temps, en particulier une bonne résistance aux frottements, notamment des doigts ou des tissus. Le film déposé ne s'effrite pas dans le temps. Le maquillage se démaquille facilement avec les démaquillants classiques.
- [0010] L'invention a aussi pour objet un procédé de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, consistant à appliquer sur les fibres kératiniques une composition telle que définie précédemment.
- [0011] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour l'obtention d'un maquillage homogène et/ou rapide et/ou facile à appliquer et/ou ayant une bonne tenue.
- [0012] La composition selon l'invention comprend au moins une cire d'huile végétale hydrogénée. Ces cires possèdent en règle générale un point de fusion allant de 40 °C à 95 °C, et de préférence de 50 °C à 90 °C.
- [0013] Comme cire d'huile végétale hydrogénée, on peut citer les huiles hydrogénées qui sont obtenues par hydrogénéation catalytique de corps gras composés de chaîne grasse linéaire ou non en C₈-C₃₂, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de coton hydro-

génée, la lanoline hydrogénée et les huiles de palme hydrogénées. On peut utiliser de préférences des cires d'huile de jojoba hydrogénée, d'huile de coton hydrogénée, et d'huile de palme hydrogénée et leurs mélanges.

[0014] Les cires d'huile végétale hydrogénée peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0.1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0.1 à 10 % en poids.

[0015] La composition peut comprendre en outre d'autres cires, dites cires additionnelles, différentes des cires d'huile végétale hydrogénée. Ces cires additionnelles peuvent être choisies parmi les cires d'origine animale, les cires d'origine végétale ou les cires d'origine synthétique.

[0016] Les cires additionnelles peuvent avoir un point de fusion allant de 40 °C à 110 °C ; ces cires ont de préférence une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 217. La pénétrabilité à l'aiguille des cires est déterminée selon la norme française NF T 60-123 ou la norme américaine ASTM D 1321, à la température de 25 °C. Selon ces normes, la pénétrabilité à l'aiguille est la mesure de la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle une aiguille normalisée, pesant 2.5 g disposée dans un équipage mobile pesant 97.5 g et placée sur la cire à tester, pendant 5 secondes, pénètre dans la cire.

[0017] Parmi les cires d'origine animale, on peut citer les cires d'abeille, les cires de lanoline et les cires d'insectes de Chine.

Parmi les cires d'origine végétale, on peut citer les cires de riz, les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricurry, les cires de fibres de liège, les cires de canne à sucre, les cires du Japon, la cire de Sumac.

Parmi les cires d'origine minérale, on peut citer les paraffines, les cires microcrystallines, les cires de Montan et les ozokérites.

Parmi les cires d'origine synthétique, on peut utiliser notamment les cires de polyoléfine et notamment les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fischer et Tropsch, les copolymères cireux ainsi que leurs esters, les cires de silicone.

Les cires utilisables selon la présente invention sont de préférence solides et rigides à température inférieure à 50 °C.

[0018] La composition selon l'invention peut comprendre de 0 % à 40 % (notamment de 0.1 % à 40 %) en poids de cire additionnelle, en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0.5 % à 30 % en poids.

[0019] De préférence, la composition selon l'invention peut comprendre :

- au moins une première cire additionnelle ayant une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7, 5 (dite cire I), notamment en une teneur allant de 0.1 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 % à 20 % en poids.
- au moins une deuxième cire additionnelle ayant une pénétrabilité à l'aiguille supérieure à 7,5 et inférieure ou égale à 217 (dite cire II), notamment en une teneur allant de 0.1 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition. Ce mélange de cires permet notamment d'obtenir de bonnes propriétés de maquillage telles que le recouvrement, l'allongement des cils et de favoriser l'adhérence du mascara sur les cils.

[0020] Avantageusement, la première additionnelle (cire I) et la deuxième cire additionnelle (cire II) peuvent être présentes dans la composition selon un rapport pondéral cire I / cire II pouvant aller de 1,5 à 5, et de préférence de 2 à 3,5.

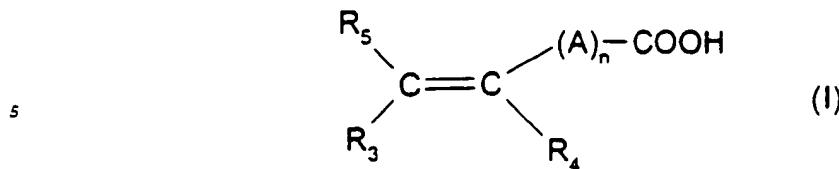
[0021] De manière préférée, la cire d'huile végétale hydrogénée, les première et deuxième cires additionnelles peuvent être présentes dans la composition selon un pourcentage pondéral poids/poids total de cires d'huile végétale hydrogénée et de première et deuxième cires additionnelles allant respectivement de :

- cire d'huile végétale hydrogénée : 0.5 % à 40 %, de préférence 0.5 % à 10 % et mieux de 0.5 % à 5 % ;
- première cire additionnelle : 50 à 80 % et mieux de 60 % à 75 % ;
- deuxième cire additionnelle : 0.5 % à 49.5 %, et mieux de 25 % à 39.5 % ;

[0022] On entend par polymère filmogène un polymère conduisant seul à un film isolable. Selon l'invention, la composition selon l'invention peut contenir tout polymère anionique, de préférence non réticulé, ou cationique connu en soi. Ces polymères peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de dispersions aqueuses de particules solides de polymère.

[0023] Les polymères anioniques généralement utilisés peuvent être des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonylique ou phosphorique et peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5 000 000.

[0024] 1) Les groupements carboxyliques peuvent être apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule (I) suivante :



10 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10. A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre. R_5 désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle. R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle. R_4 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement $-CH_2-COOH$, phényle ou benzyle.

15 [0025] Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

[0026] Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

20 A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels (notamment sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammoniums) et en particulier les produits commercialisés sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF, DARVAN 7 par la société VANDERBILT.

25 B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique. Ces copolymères peuvent être greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956. On peut notamment citer les copolymères comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID ou les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide commercialisés sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C_1-C_4 et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_{20} par exemple de lauryle (tel que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM), de tertiotbutyle (LUVIFLEX VBM 70 commercialisé par BASF) ou de méthyle (STEPANHOLD EXTRA commercialisé par STEPAN) et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertiotbutyle tel que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

30 C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.590.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 commercialisées par la société NATIONAL STARCH.

- 40 D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C_4-C_8 choisis parmi :
- 50 - les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées : De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux commercialisés sous les dénominations GANTREZ AN ou ES, AVANTAGE CP par la société ISP.
 - 55 - les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisi parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupement acrylamide, méthacrylamide, n -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides

acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne.
les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées
Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse

5

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

- et leurs mélanges.

10

F) les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

[0027] 2) Les polymères comprenant les groupements sulfoniques peuvent être des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphtalène sulfonique, acrylamido alkylsulfonique, ou bien encore des polyesters sulfoniques.

15

[0028] Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone ;

20

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 500.000 et d'environ 100.000 commercialisés respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719 ;

25

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4 128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique commercialisé sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel ;

30

- les polyesters sulfoniques portant au moins un groupement $-SO_3M$ avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique. Le copolyester peut être par exemple un copolymère d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement $-SO_3M$ avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique.

35

[0029] L'acide dicarboxylique peut être choisi parmi l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téraphthalique. Le diol peut être choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, le 1,4-butanediol. Le monomère aromatique bifonctionnel portant le groupement $-SO_3M$ peut être choisi parmi l'acide sulfoisophthalique, notamment le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-isophthalique, l'acide sulfitotéraphthalique, l'acide sulfoisophthalique, l'acide 4-sulphonaphthalène-2,7-dicarboxylique.

40

[0030] Comme polyester préféré, on peut utiliser un polyester consistant essentiellement en des unités répétées d'acide isophthalique, de diol et d'acide sulfo-isophthalique, et notamment les sulfopolysters obtenus par condensation de di-éthyléneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophthalique, d'acide sulfoisophthalique. Comme polyester sulfonique, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations AQ55S, AQ 3ES, AQ 29S par la société EASTMAN.

45

[0031] On peut également employer comme polymère anionique l'acide (désoxy)ribonucléique.

46

[0032] Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide commercialisés notamment sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-buty benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle commercialisés notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifiés commercialisés par exemple sous la dénomination GANTREZ par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique/ méthacrylate de méthyle / acrylate d'alkyle en C1-C4 / acide acrylique ou méthacrylate d'hydroxyalkyle en C1-C4 commercialisés sous forme de dispersions sous la dénomination AMERHOLD DR 25 par la société AMERCHOL ou sous la dénomination ACUDYNE 255 par la société ROHM & HAAS, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX ou MAE par la

société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique, les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthyléneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF, les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la dénomination VERSICOL E 5 ou le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges.

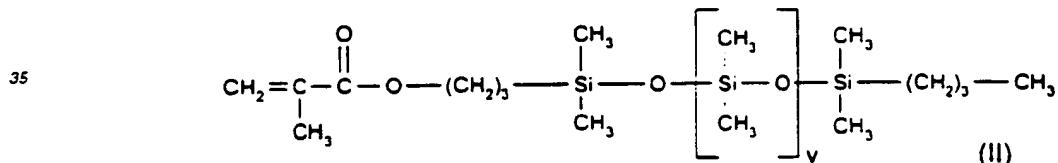
- 5 [0033] Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères anioniques non réticulés comme les copolymères méthylvinyldéthyl / anhydride maléique mono estérifiés commercialisés sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiairebutylacrylamide commercialisés sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle commercialisés sous la dénomination Resine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone / acide acrylique / méthacrylate de lauryl commercialisés sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la dénomination VERSICOL E 5 OU le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges.

10 [0034] Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

15 [0035] 3) Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4.693.935, US 4.728.571 et US 4.972.037.

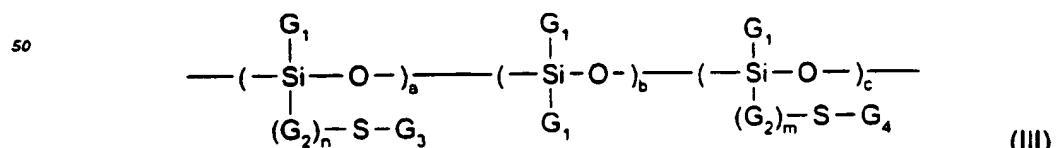
20 [0036] De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicale à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
 b) 1 à 40% en poids d'acide acrylique ;
 25 c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule (II):



35 40 avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

[0037] Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique grecé par des monomères organiques non siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant



50

dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$;

5 G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1, a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50, sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

10 [0038] De préférence, le motif de formule (III) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle en C_1-C_{10} , de préférence le radical méthyle.
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 , de préférence un radical propylène.
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique.
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth) acrylate d'alkyle en C_1-C_{10} , de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

15 [0039] De préférence, le motif de formule (III) ci-dessus peut également présenter l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle.
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 , de préférence un radical propylène.
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique.
- c est égal zéro.

20 [0040] Des exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chainon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle tel que le poly(méth)acrylate d'isobutyle.

25 On utilise particulièrement les polymères siliconés greffés de formule (III) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle et les polymères siliconés greffés de formule (III) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyacrylique.

30 [0041] Selon l'invention, le ou les polymères anioniques peuvent être présents en une teneur allant de 0.01 % à 20 % en poids, de préférence de 0.05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0.1 % à 7 % en poids, du poids total de la composition.

35 [0042] Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

40 [0043] De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

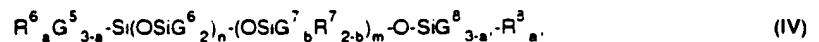
45 [0044] Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

50 [0045] Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 5 10⁶ environ, et de préférence comprise entre 10³ et 3 10⁶ environ.

55 [0046] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, poly-aminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

55 [0047] Une famille de polymères cationiques est celle des polymères cationiques siliconés. Parmi ces polymères, on peut citer :

- (a) les polymères siliconés répondant à la formule (IV) suivante :



55

dans laquelle

G⁵, G⁶, G⁷ et G⁸ identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement phényle OH alkyle en C₁-C₁₂, par exemple méthyle, alcényle en C₂-C₁₈ ou alcoxy en C₁-C₁₂

a, a', identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0.
b désigne 0 ou 1, et en particulier 1.

5 m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 :

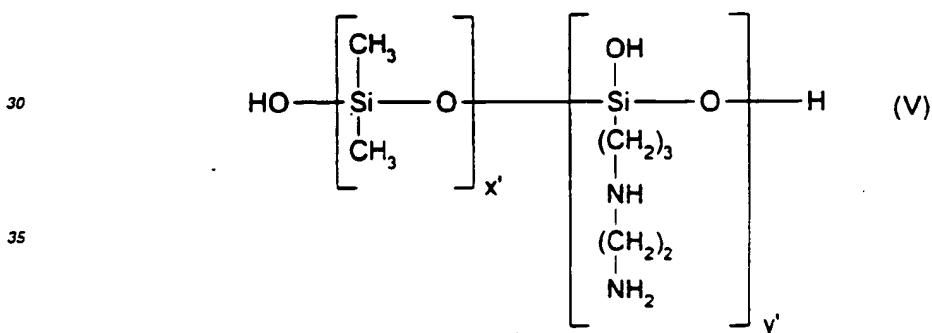
10 R⁶, R⁷, R⁸, identiques ou différents, désignent un radical monovalent de formule-C_qH_{2q}O_s R⁹L dans laquelle q est un nombre de 1 à 8, s et t, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou à 1, R⁹ désigne un groupement alkylène éventuellement hydroxylé et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements

- NR^a-CH₂-CH₂-N'(R^b)₂
- N(R^b)₂
- N^b(R^b)₃A'
- N^bH(R^b)₂A'
- N^bH₂(R^b)A'
- N(R^b)₂CH₂-N^bR^bH₂A'

20 dans lesquels R^b peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A' représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

[0048] Des produits correspondant à cette définition sont par exemple les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule (V) suivante :

25



40

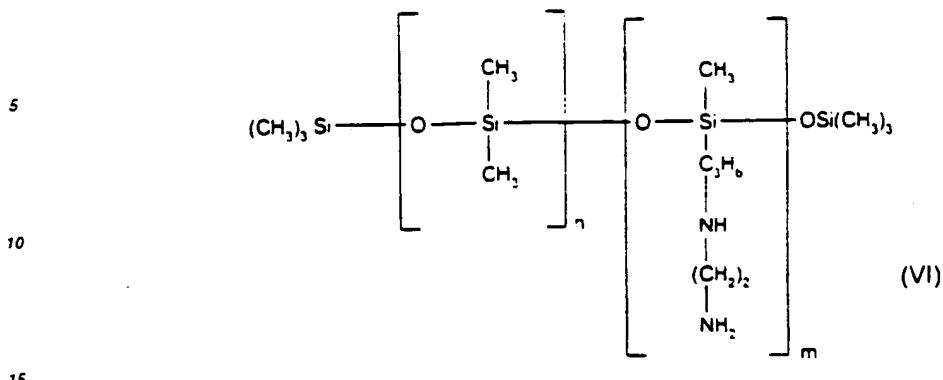
dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire est compris entre 5 000 et 20 000 environ.

[0049] Un produit correspondant à la formule (IV) est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule (VI) :

45

50

55

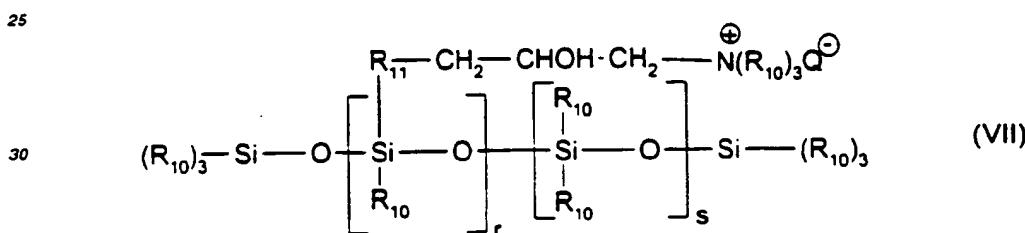


dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus pour la formule (IV).

[0050] Un produit commercial répondant à cette définition est un mélange (90/10 en poids) d'un polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyl aminoisobutyle et d'un polydiméthylsiloxane commercialisé sous la dénomination Q2-8220 par la société DOW CORNING.

[0051] De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

[0052] D'autres polymères répondant à la formule (IV) sont les polymères siliconés répondant à la formule suivante (VII)



35 dans laquelle :

R₁₀ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₂-C₁₈, par exemple méthyle ;

R₁₁ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylé-neoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₈

C⁻ est un ion halogénure, notamment chlorure ;

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8.

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

45 [0053] De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

[0054] (b) les composés de formule :

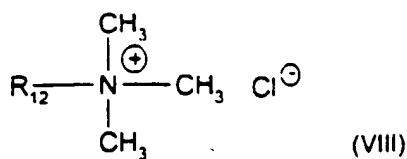


50

correspondant à la dénomination CTFA "aminobispropyldiméthicone".

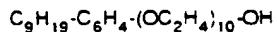
[0055] Un polymère entrant dans cette classe est le polymère commercialisé par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Siliconc ALE 56".

55 [0056] Lorsque ces polymères siliconés sont mis en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques. On peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique comprenant un mélange de produits répondant à la formule (VIII) :



10 dans lequel R_{12} désigne des radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif.

en association avec un agent de surface non ionique de formule :



- 15 connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".
- [0057] Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit commercialisé sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le trimethylsilylamodiméthicone de formule (IV), un agent de surface non ionique de formule : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$ où $n = 40$ dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$ où $n = 6$ encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.
- [0058] Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n°2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :
- [0059] (1) Les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, tels que les produits commercialisés sous la dénomination "Gafquat®" par la Société ISP comme par exemple Gafquat 734, 755 ou HS100 ou bien le produit dénommé "Copolymère 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.
- [0060] (2) Les dérivés d'éthers de cellulose, notamment des hydroxyalkyl(C1-C4) cellulose, comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde (notamment épichlorhydrine) substitué par un groupement triméthylammonium.
- [0061] (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyl éthyl triméthyl ammonium, de méthacryimidopropyl triméthyl ammonium ou de diméthylallylammonium.
- [0062] Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits commercialisés sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.
- [0063] (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "Jaguar C.13 S" commercialisé par la Société MEYHALL.
- [0064] (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompus par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.
- [0065] (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épilhalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'un bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0.025 à 0.35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoyés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.369.508
- [0066] (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylenes polyamines avec des

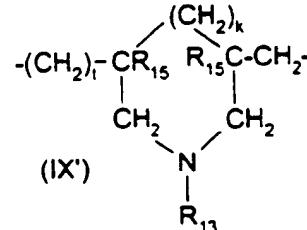
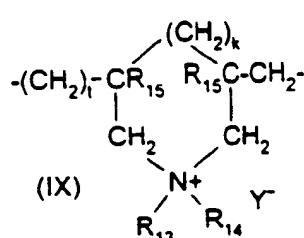
acides polycarboxyliques, suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxylalcoyldialcoyle triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

- 5 [0067] Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine commercialisés sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou FB" par la société Sandoz.
 [0068] (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0.8 : 1 et 1.4 : 1, le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0.5 : 1 et 1.8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.
 [0069] Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.
 [0070] (9) les cyclopolymeres de methyl diallyl amine ou de diallyl dimethyl ammonium tels que les homopolymères ou les copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (IX) ou (IX'):

20

25

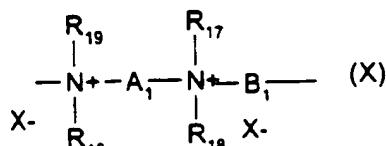
30



- formules dans lesquelles $k + t$ sont égaux à 0 ou 1, la somme $k + t$ étant égale à 1 : R_{15} désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle : R_{13} et R_{14} , indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ou R_{13} et R_{14} peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinylo ou morpholinyle ; Y^- est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.
 [0071] On peut citer par exemple l'homopolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium commercialisé sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société MERCK et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".
 [0072] (10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule (X) :

45

50



formule (X) dans laquelle :

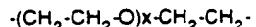
- 55 R_{16}, R_{17}, R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou R_{16}, R_{17}, R_{18} et R_{19} , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{16}, R_{17}, R_{18} et R_{19} , représentent un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou

-CO-O-R₂₀-D ou -CO-NH-R₂₀-D où R₂₀ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire.
 A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, ureido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique :
 A₁, R₁₆ et R₁₈ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle piperazinique, en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-

10 dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen.

25 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine :

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH-.

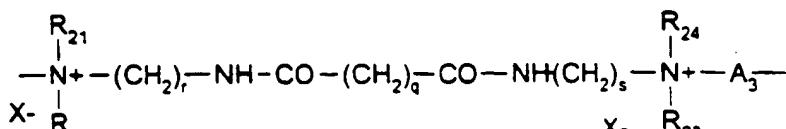
35 [0073] De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

[0074] Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

[0075] Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.386.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002,

40 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

[0076] (11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (XI).



50 (XI)

formule dans laquelle :

55 R₂₁, R₂₂, R₂₃ et R₂₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle,

propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH.

où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R₂₁, R₂₂, R₂₃ et R₂₄ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène.

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6
q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34

X désigne un atome d'halogène.

A₃ désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

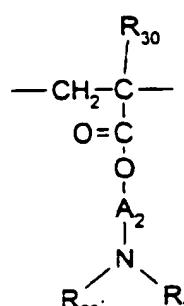
5

[0077] De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324

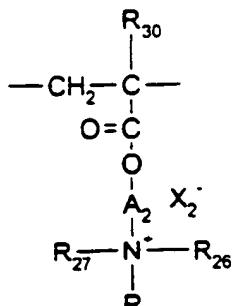
[0078] On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" commercialisés par la société Miranol

[0079] (12) les homopolymères ou copolymères dérivés des acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs de formules (XII), (XIII), (XIV) suivants :

15



20

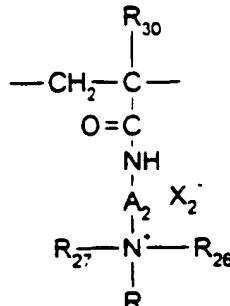


25

(XII)

(XIII)

et/ou



(XIV)

dans lesquels les groupements R₃₀ désignent indépendamment H ou CH₃.

30

les groupements A₂ désignent indépendamment un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

les groupements R₂₅, R₂₆, R₂₇, identiques ou différents, désignent indépendamment un groupe alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle.

35

les groupements R₂₈ et R₂₉ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone.

X₂⁻ désigne un anion, par exemple méthosulfate ou halogénure, tel que chlorure ou bromure.

40

[0080] Le ou les comonomères utilisables dans la préparation des copolymères correspondants appartiennent à la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués à l'azote par des alcoyle inférieurs, des esters d'alcoyles, des acides acrylique ou méthacrylique, la vinylpyrrolidone ou des esters vinyliques.

[0081] (13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations LUVIQUAT® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

45

[0082] (14) Les polyamines comme le Polyquat H commercialisé par HENKEL, référence sous le nom de « POLY-ETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

50

[0083] (15) Les polymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymère étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom dc « SALCARE SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 95 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

55

[0084] D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats

de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyurétylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

[0085] Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en œuvre les cyclopolymères, en particulier les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000, commercialisés sous les dénominations « MERQUAT® 550 » et « MERQUAT® S » par la Société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement le polymère commercialisé sous la dénomination « JAGUAR® C13S » par la Société MEYHALL, et les polyaminoamides de la famille (6) décrits ci-dessus.

[0086] Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères cationiques sous forme de latex ou de pseudo-latex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

[0087] Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent être présents en une teneur allant de 0.01% à 20 % en poids, de préférence de 0.01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0.1 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.

[0088] Le rapport charge cationique du(es) polymère(s) cationique(s) / charge anionique du(es) polymère(s) anionique(s) exprimée en meq./g est généralement compris entre 0.25 et 5, de préférence entre 0.5 et 2 et encore plus préférentiellement entre 0.75 et 1.25.

[0089] La charge cationique est le nombre d'atome d'amine quaternaire, tertiaire, secondaire ou primaire par gramme de polymère.

[0090] Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre l'association d'au moins une hydroxyalkyl(C1-C4)cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, notamment une hydroxyéthylcellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine, et d'au moins un polyméthacrylate de sodium.

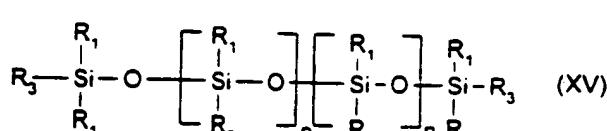
[0091] La composition peut contenir, en outre, au moins un polymère filmogène non-ionique en une teneur pouvant aller de 0 % à 15 % en poids (notamment 0.1 % à 15 % en poids), par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0.1 % à 10 % en poids.

[0092] Comme polymère filmogène non-ionique, on peut par exemple citer les

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropyl-cellulose, l'hydroxypropyl éthylcellulose, l'éthylhydroxyéthyl-cellulose ;
- les polymères ou copolymères d'esters acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle : l'alcool polyvinylelique ;
- les polyesters, les polyamides, et les résines époxyesters ;
- les polymères polyuréthanes, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes.
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya .
- et leurs mélanges.

[0093] La silicone polyoxyalkylénée de la composition selon l'invention peut être choisie parmi les silicones comprenant une chaîne polyoxyalkylénée pendante ou terminale, ou bien encore un bloc polyoxyalkyléné. Comme chaîne ou bloc polyoxyalkylénée, on peut notamment citer les chaînes ou blocs polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés.

[0094] La silicone polyoxyalkylénée peut être notamment choisie parmi les composés de formule générale (XV) :



formule dans laquelle :

- R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{30}$ ou un radical phényle,
- R_2 , identique ou différent, représente R_1 ou $\text{A} = -(\text{C}_x\text{H}_{2x})_a-(\text{OC}_2\text{H}_4)_b-(\text{OC}_3\text{H}_6)_c-\text{OR}_4$,
- R_3 , identiques ou différents, désignent R_1 ou A , avec R_2 différent de R_3 quand $\text{R}_2 = \text{A}$ ou $\text{R}_3 = \text{A}$,
- R_4 , identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical acyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- n varie de 0 à 1000.

- p varie de 1 à 50.
- a varie de 0 à 50.
- b varie de 0 à 50.
- a + b est supérieur ou égal à 1.
- 5 - x varie de 1 à 5.
- le poids moléculaire moyen en nombre étant supérieur ou égal à 900 et de préférence compris entre 2000 et 75000.
- et leurs mélanges.

[0095] De préférence, la silicone polyoxyalkylénée peut être une (di)méthicone copolyol

- 10 [0096] De façon préférentielle, on utilise les silicones polyoxyalkylénées de formule générale (XV) qui répondent à au moins une des, et de préférence à toutes les, conditions suivantes :

- R₁ désigne le radical méthyle.
- R₂ = A.
- 15 - R₃ = R₁.
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical acétyle, et de préférence hydrogène.
- p varie de 8 à 20.
- a est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30.
- b est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30.
- 20 - x est égal à 2 ou 3.
- n varie de 20 à 600, de préférence de 50 à 500 et encore plus particulièrement de 100 à 300.
- et leurs mélanges.

De telles silicones sont par exemple décrites dans le brevet US-4.311.695 qui est inclus à titre de référence.

- 25 [0097] Des silicones polyoxyalkylénées ont en particulier été présentés par la société DOW CORNING lors du 17ème congrès international de l'I.F.S.C.C. d'octobre 1992 et rapportés dans l'article "Water-soluble dimethicone copolyol waxes for personal care industry" de Linda Madore et al., pages 1 à 3. On peut également utiliser celles décrites dans la demande EP-A-331233 dont le contenu est inclus dans la présente demande à titre de référence.

Ces silicones polyoxyalkylénées sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS) comportant une ou plusieurs fonctions éthers, solubles dans l'eau (oxyalkylène, notamment oxyéthylène et/ou oxypropylène).

30 De telles silicones polyoxyalkylénées sont notamment vendues par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ABIL B8851, ABIL B88183, ABIL WE09, ABIL EM90, ABIL EM97. On peut citer aussi les composés KF 351 à 354 et KF 615 A vendus par la société SHIN ETSU ou la DMC 6038 de la société WACKER.

35 Les dérivés de diméthicones copolyols utilisables peuvent être en particulier les diméthicones copolyols à groupement phosphate, sulfate, chlorure de myristamide propyldiméthylammonium, stearate, amine, glycomodifié, etc. On peut utiliser comme dérivés de diméthicones copolyols notamment les composés vendus par la société SILTECH sous la dénomination Silphos A100, Siltech amine 65, Silwax WDIS, myristamido silicone quat, ou par la société PHOENIX sous la dénomination Pecosil PS 100.

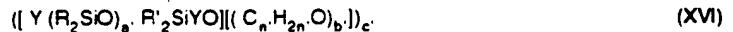
40 [0098] On peut également utiliser les dérives vendus par la société WACKER sous la dénomination BELSIL DMC6031, ou par la société DOW CORNING sous la dénomination 2501 cosmetic wax.

[0099] Avantageusement, la silicone polyoxyalkylénée peut être non ionique

[0100] Les silicones polyoxyalkylénées les plus particulièrement préférées sont par exemple celles vendues par la société DOW CORNING sous la dénomination commerciale Q2-5220 et par la société RHONE POULENC sous la dénomination MIRASIL DMCO.

45 [0101] Lorsque le polymère anionique est une silicone, la silicone polyoxyalkylénée selon l'invention sera différente du polymère anionique et par exemple une silicone non ionique. A titre d'exemple particulier, le polymère anionique peut être une diméthicone copolyol à groupement phosphate comme le Pecosil PS100 et la silicone polyoxyéthylénée, une diméthicone copolyol non ionique comme l'ABIL EM 90 ou EM 97.

50 [0102] Lorsque la silicone polyoxyalkylénée comprend au moins un bloc polyoxyalkyléné, on peut utiliser des copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène, et notamment ceux répondant à la formule générale (XVI) suivante :



55

dans laquelle

- R et R' identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique
 - n' est un nombre entier compris entre 2 et 4.
 - a' est un nombre entier supérieur ou égal à 5.
 - 5 - b' est un nombre entier supérieur ou égal à 4.
 - c' est un nombre entier supérieur ou égal à 4.
 - Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène.
 - le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10 000, celui de 10 chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10 000.
 - les blocs siloxane représentent de 10% environ à 90% environ en poids du copolymère bloc.
 - le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3 000.
 - et leurs mélanges.
- 15 [0103] Les radicaux R et R' sont plus préférentiellement choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyle comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle, dodécyle; les radicaux aryle comme par exemple phényle, naphtyle; les radicaux aralkyle comme par exemple benzyle, phenylethyle; les radicaux tolyle, xylyle et cyclohexyle.
- [0104] Le radical divalent Y est de préférence -R'', -R''-CO-, -R''-NHCO-, -R''-NH-CO-NH-R'''-NHCO ou -R''-OCONH-R'''-NHCO-, où R'' est un groupe alkylène divalent comme par exemple l'éthylène, le propylène ou le butylène et R''' est un groupe alkylène divalent ou un groupe arylène divalent comme -C₆H₄-, -C₆H₄-C₆H₄-, -C₆H₄-CH₂-C₆H₄- ou -C₆H₄-CH(CH₃)₂-C₆H₄-.
- 20 Encore plus préférentiellement Y représente un radical alkylène divalent, plus particulièrement le radical -CH₂-CH₂-CH₂-.
- 25 [0105] La préparation des copolymères blocs mis en œuvre selon la présente invention est notamment décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1.
- [0106] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le copolymère bloc est choisi parmi les copolymères suivants :
- 30 $[(CH_3)_2SiO]_{41}(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{18}-(C_3H_6O)_{33}CH_2CH(CH_3)CH_2]_{16.1}$
- $[(CH_3)_2SiO]_{31}(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{20}-(C_3H_6O)_{29}CH_2CH(CH_3)CH_2]_{13.3}$
- 35 $[(CH_3)_2SiO]_9(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{20}-(C_3H_6O)_{29}CH_2CH(CH_3)CH_2]_{26.3}$
- 40 $[(CH_3)_2SiO]_{16}(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{18}-(C_3H_6O)_{20}CH_2CH(CH_3)CH_2]_{21.5}$
- $[(CH_3)_2SiO]_9(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_5-CH_2CH(CH_3)CH_2]_{4.8}$
- 45 [0107] Les valeurs décimales correspondent à des mélanges de composés de formule (XVI) et de valeur c' différent.
- [0108] Les agents siliconés utilisés dans les compositions de l'invention peuvent être hydrosolubles ou liposolubles.
- [0109] Dans la composition selon l'invention, la silicone polyoxyalkylénée peut être présente en une teneur allant de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 1,5 % en poids.
- 50 [0110] La composition peut comprendre de 10 à 30% de silicone polyoxyalkylénée en poids par rapport au poids total de polymère filmogène.
- [0111] La composition selon l'invention peut comprendre de l'eau et se présenter sous la forme de dispersion cire-dans-eau, eau-dans cire, eau -dans- huile et huile-dans-eau. La teneur en eau dans la composition peut aller de 1 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 à 80 % en poids.
- 55 [0112] La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile volatile. On entend par "huile volatile" une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à température ambiante
- [0113] On peut notamment utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante et pression atmosphérique ayant par exemple une tension de vapeur, à pression et température ambiante > 0 mm de Hg (0 Pa) et en

particulier allant de 10^{-5} à 300 mm de Hg (0.13 Pa à 40.000 Pa), à condition que la température d'ébullition soit supérieure à 30°C. Ces huiles volatiles sont favorables à l'obtention d'un film à propriétés "sans transfert" total et de bonne tenue. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur la peau, les muqueuses, les phanères. Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

[0114] On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles préférées convenant pour la composition selon l'invention sont en particulier les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcanes en C8-C16 (ou isoparaffines) et les esters ramifiés en C8-C16 comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'iso-hexadécane, le neo-pentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Sol par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées.

[0115] Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones cycliques et volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), telles que l'octaméthylcyclotétraisiloxane, le décacaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécacaméthylcyclohexasiloxane, les silicones linéaires volatiles telles que l'octaméthyltrisiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, le décacaméthyltérisiloxane, ou bien encore les huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

[0116] L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 80 % en poids (notamment de 1 % à 80 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 65 % en poids (notamment de 1 % à 65 %).

[0117] La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- 25 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale telle que le perhydroqualéne ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïques ou octanoïques, ou encore les huiles de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, d'avocat, d'olive ou de germes de céréales de soja, l'huile d'amande douce, de palmier, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de beurre de karité ;
- 30 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ;
- les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisonanoate de diéthylène glycol et les esters du pentaérythritol ;
- 35 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylque, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyl-octanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stearique, l'acide bêhenique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostearique ;

et leurs mélanges.

[0118] Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles de faible viscosité telles que les polysiloxanes linéaires dont le degré de polymérisation est de préférence de 6 à 2000 environ. On peut citer, par exemple, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité supérieure à 10 mPa.s, les phényl diméthicones, les phényl triméthicones, les polyphénylméthylsiloxanes et leurs mélanges.

[0119] Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorés telles que décrit dans le document EP-A-847752.

[0120] Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 50 % en poids (notamment 0,1 à 50 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 % à 20 %).

[0121] La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %.

Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology KIRK-OTHMER » volume 22, p 333-432 3ème édition 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p 347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

5 [0122] Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyethoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétystéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénées
- 10 - parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C16-C30 neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins.

[0123] On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

15 [0124] La composition peut également comprendre au moins une matière colorante comme les composés pulvérulents, par exemple à raison de 0.01 à 25 % du poids total de la composition. Les composés pulvérulents peuvent être choisis parmi les pigments et/ou les nacres et/ou les charges habituellement utilisées dans les masques.

[0125] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de céryum, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi 20 les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

[0126] Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type orcéïte ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

[0127] Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques.

[0128] La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les huiles, les silicones, les épaisseurs, 30 les vitamines, les protéines, les céramides, les plastifiants, les agents de cohésion ainsi que les agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, les émollients, les conservateurs.

[0129] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

35 [0130] La composition selon l'invention peut être préparée selon les méthodes usuelles des domaines considérés.
[0131] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemples 1 et 2 comparatifs :

40 [0132] On a préparé une composition 1 de mascara selon l'invention et une composition 2 de mascara ne faisant pas partie de l'invention :

Composition 1 :

45 [0133]

- Cire de carnauba 14.7 g
- Cire d'abeille 8.1 g
- Huile de coton hydrogénée 61 vendue par la Société Industrielle des Oléagineux 0.2 g
- 50 - Huile de jojoba hydrogénée 0.2 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0.2 g
- Triéthanolamine 2.4 g
- Acide stéarique 5.4 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles 1.72 g
- 55 - Diméthicone copolyol (Q2-5220 de DOW-CORNING) 0.2 g
- Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT) 0.25 g MA
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE) 0.1 g

- Pigments 6 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

5 Composition 2:

[0134]

- Cire d'abeille 6.3 g
- 10 - Cire de carnauba 14.7 g
- Cire de Candellila 2.5 g
- Hydrolysat de protéine de blé (Tritisol de la société CRODA) 0.34 g MA
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0.2 g
- Triéthanolamine 2.4 g
- 15 - Acide stéarique 5.4 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles 1.72 g
- Diméthicone copolyol (Q2-5220 de DOW-CORNING) 0.2 g
- Polydiméthylsiloxane modifié par une protéine de blé hydrolysée (Crodasone de CRODA) 0.27 g
- Pigments 6 g
- 20 - Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

Les critères de maquillage des compositions 1 et 2 ont été évalués par un panel de 30 femmes.

[0135] La majorité du panel a jugé que la composition 1 accrochait mieux les cils et s'appliquait plus facilement que la composition 2. La composition 1 permet d'obtenir un maquillage plus homogène (moins de paquets) et de façon plus rapide que pour la composition 2 : les cils sont mieux gainés, mieux allongés et mieux recourbés. Le maquillage obtenu avec la composition 1 est plus confortable que celui de la composition 2 et présente une meilleure tenue dans le temps (moins d'effritement) ; les cils sont également mieux séparés et plus épais ; le maquillage est plus chargeant : il se démaquille aussi plus facilement.

30

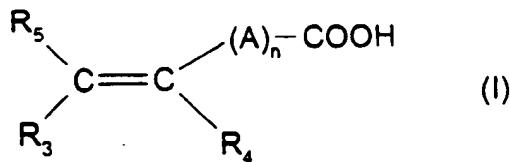
Revendications

1. Composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant au moins une cire, au moins un polymère filmogène et au moins une silicone polyoxyalkylénée, caractérisé par le fait que le polymère filmogène comprend au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique, avantageusement non réticulé, et que la cire comprend au moins une huile végétale hydrogénée.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'huile végétale hydrogénée a un point de fusion allant de 40 °C à 95 °C, et de préférence de 50 °C à 90 °C.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'huile hydrogénée est choisie dans le groupe formé par l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de coton hydrogénée, la lanoline hydrogénée et les huiles de palme hydrogénées, et leurs mélanges.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile hydrogénée est présente en une teneur allant de 0.1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre une cire additionnelle différente de l'huile végétale hydrogénée.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la cire additionnelle a un point de fusion allant de 40 °C à 110 °C.
7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait que la cire additionnelle a une pénétrabilité allant de 1 à 217

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une première cire additionnelle ayant une pénétrabilité allant de 1 à 7.5 et au moins une deuxième cire additionnelle ayant une pénétrabilité supérieure à 7.5 et inférieure ou égale à 217.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée par le fait que la cire additionnelle est présente en une teneur allant de 0 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0.5 % à 30 % en poids.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :
- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule (I) :

15

20



- 25 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10. A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre. R₅ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle. R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₄ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle.
- 30 - les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique, et les polyesters sulfoniques.
- et leurs mélanges.
- 35 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :
- A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques ;
- 40 B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxylalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ ;
- 45 C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ;
- D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

F) l'acide désoxyribonucléique :

G) les copolymères d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement $-SO_3M$ avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique ;

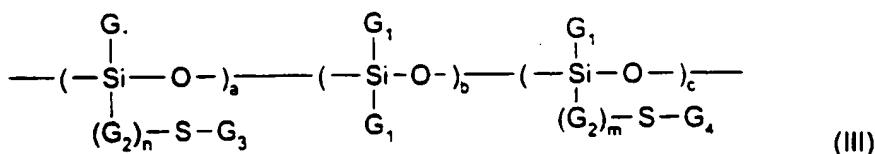
- ### **- et leurs mélanges.**

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

- les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ;
 - les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
 - les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acetate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/neododecanoate de vinyle ;
 - les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
 - les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
 - les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
 - les terpolymères de vinylpyrroldione/acide acrylique/méthacrylate de lauryle ;
 - les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique ;
 - les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol .
 - les sulfoesters obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophthalique, d'acide sulfoisophtalique,
 - et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le polymère siliconé grafted est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant

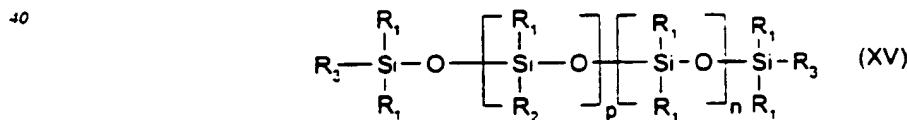


dans lequel les radicaux G₁, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou encore un radical phényle, les radicaux G₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C₁-C₁₀. G₃ représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthyénique ; G₄ représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthyénique : m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350. c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

55 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G, désignent un radical alkyle en C₁-C₁₀:

- n est non nul et les radicaux G₂ représentent un radical divalent en C₁-C₃;
 - G₃ représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymerisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthyénique;
 - G₄ représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymerisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀;
- 5 16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente simultanément les caractéristiques suivantes
- 10 - les radicaux G₁ désignent un radical méthyle;
 - n est non nul, et les radicaux G₂ représentent un radical propylène;
 - G₃ représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymerisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique;
 - G₄ représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymerisation d'au moins le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.
- 15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les dérives d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyamidoamines et leurs mélanges.
- 20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un polyméthacrylate de sodium et au moins une hydroxyalkyl(C₁-C₄)cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires.
- 25 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique est présent en une teneur allant de 0.01% à 20% en poids, de préférence de 0.01% à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 0.1% à 5% en poids, du poids total de la composition.
- 30 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est utilisé en une quantité allant de 0.01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0.05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0.1% à 7% en poids.
- 35 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la siloxane polyoxyalkénylée est choisie parmi les composés de formule générale (XV):



45 formule dans laquelle :

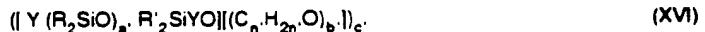
- R₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical phényle;
- R₂, identique ou différent, représente R₁ ou A = -(C_xH_{2x})_a-(OC₂H₄)_b-(OC₃H₆)_c-OR₄;
- R₃, identiques ou différents, désignent R₁ ou A, avec R₂ différent de R₃ quand R₂ = A ou R₃ = A;
- R₄, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomos de carbone, un radical acylo, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomos de carbone,
- n varie de 0 à 1000;
- p varie de 1 à 50;
- a varie de 0 à 50;
- b varie de 0 à 50;
- a + b est supérieur ou égal à 1.

- x varie de 1 à 5.
- le poids moléculaire moyen en nombre étant supérieur ou égal à 900 et de préférence compris entre 2000 et 75000.

5 22. Composition cosmétique selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la silicone polyoxyalkylinée de formule générale (XV) répond à au moins une des, et de préférence à toutes les, conditions suivantes.

- R_1 désigne le radical méthyle,
- $R_2 = A$,
- $R_3 = R_1$,
- R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical acétylique, et de préférence hydrogène,
- p varie de 8 à 20,
- a est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30,
- b est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30,
- x est égal à 2 ou 3,
- n varie de 20 à 600, de préférence de 50 à 500 et encore plus particulièrement de 100 à 300.

10 23. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone polyoxyalkylénée est un copolymère bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène répondant à la formule (XVI) suivante.



15 dans laquelle :

- R et R' identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- n est un nombre entier compris entre 2 et 4,
- a' est un nombre entier supérieur ou égal à 5
- b' est un nombre entier supérieur ou égal à 4
- c' est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10 000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10 000,
- les blocs siloxane représentent de 10% environ à 90% environ en poids du copolymère bloc,
- le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3 000.

20 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone polyoxyalkylénée est présente en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 1,5 % en poids.

25 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 à 30% de silicone polyoxyalkylénée en poids par rapport au poids total de polymère filmogène.

30 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins un polymère filmogène non-ionique.

35 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend de l'eau en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 à 80 % en poids.

40 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est sous forme d'une émulsion cire-dans-eau, eau-dans-cire, huile-dans-eau, eau-dans-huile.

45 29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en

outre au moins une huile volatile.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif émulsionnant.

5 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que le tensioactif émulsionnant est présent en une teneur allant de 2 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend au moins un additif choisi dans le groupe formé par les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants les séquestrants, les parfums, les huiles, les épaisseurs, les protéines, les céramides, les plastifiants, les agents de cohésion, les agents alcalinisants ou acidifiants, les charges, les pigments, les emollients, les conservateurs.

15 33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, une composition de traitement cosmétique des fibres keratiniques

20 34. Procédé de revêtement des fibres keratiniques, notamment des cils, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres keratiniques une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 33.

25 35. Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 33 pour l'obtention d'un maquillage homogène et/ou rapide et/ou facile à appliquer et/ou ayant une bonne tenue.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 0062

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (M.L.C.I.T.)
A,D	FR 2 528 699 A (L'OREAL) 23 décembre 1983 (1983-12-23) * exemples 5,9 *		A61K7/032 A61K7/02 A61K7/021
A,D	EP 0 832 637 A (L'OREAL) 1 avril 1998 (1998-04-01) * le document en entier *		
A	EP 0 655 234 A (L'OREAL) 31 mai 1995 (1995-05-31) * page 2, ligne 25 - page 3, ligne 46 * * page 5, ligne 40 - ligne 43 *		
A,D	WO 96 36323 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY ET AL.) 21 novembre 1996 (1996-11-21) * le document en entier *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (M.L.C.I.T.)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
BERLIN	23 mai 2000	Alvarez Alvarez, C	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons R : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amarrage technologique O : divulgarion non-série P : document intéressant			

EPO FORM 1051-1.87 (DOC/CV)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 60 40 0062

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Cesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets

23-05-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2528699 A	23-12-1983	LU 84210 A AT 395676 B AT 221083 A AU 559588 B AU 1586183 A BE 897050 A CA 1208832 A CH 658186 A DE 3321650 A GB 2123290 A,B IT 1162880 B JP 1764896 C JP 4045484 B JP 59007107 A NL 8302171 A US 4871536 A	07-03-1984 25-02-1993 15-07-1992 12-03-1987 22-12-1983 15-12-1983 29-07-1986 31-10-1986 22-12-1983 01-02-1984 01-04-1987 11-06-1993 27-07-1992 14-01-1984 16-01-1984 03-10-1989
EP 832637 A	01-04-1998	FR 2753900 A BR 9702929 A CA 2214902 A DE 69700689 D DE 69700689 T ES 2140952 T JP 10114625 A US 5876704 A	03-04-1998 22-12-1998 30-03-1998 02-12-1999 10-02-2000 01-03-2000 06-05-1998 02-03-1999
EP 655234 A	31-05-1995	FR 2712805 A AT 172633 T BR 9404710 A CA 2136392 A CN 1109736 A DE 69414225 D DE 69414225 T ES 2124863 T HU 72005 A,B JP 2786402 B JP 7187956 A PL 305952 A RU 2118153 C US 5620693 A	02-06-1995 15-11-1998 01-08-1995 25-05-1995 11-10-1995 03-12-1998 17-06-1999 16-02-1999 28-03-1996 13-08-1998 25-07-1995 29-05-1995 27-08-1998 15-04-1997
WO 9636323 A	21-11-1996	CA 2221464 A EP 0828482 A JP 11505544 T	21-11-1996 18-03-1998 21-05-1999

Pour tout renseignement concernant cette annexe, voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82